

A  
X 24

*На правах рукописи*

**ХАСАНОВА Альбина Харисовна**

**ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ, ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И  
СТРУКТУРА СМЕСЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА  
С АМОРФНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ РАЗЛИЧНОГО  
ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ**

*02.00.04 - физическая химия*

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

*А. Хасанова*

Научная библиотека  
Уральского  
Государственного  
Университета

Екатеринбург  
2000

Работа выполнена в Уральском государственном университете  
им. А.М.Горького на кафедре химии высокомолекулярных соединений

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор Суворова А.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Древаль В.Е.

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Остроушко А.А.

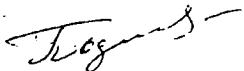
Ведущая организация: Институт теплофизики УрО РАН  
(Екатеринбург)

Защита состоится 12. 10. 2000г. в 15<sup>00</sup> ч. на заседании  
диссертационного совета К 063.78.01 по присуждению ученой степени  
кандидата химических и кандидата физико-математических наук в Уральском  
государственном университете им. А.М.Горького по адресу:  
620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского  
госуниверситета.

Автореферат разослан « 10 » сентября 2000г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н., доцент



Подкорытов А.Л./

**Актуальность работы.** Изучение физико-химических свойств смесей полиэтиленоксида (ПЭО) с аморфными полимерами являлось объектом исследований ряда авторов. Интерес к таким системам обусловлен как общими фундаментальными научными задачами исследований физико-химических свойств смесей кристаллических и аморфных полимеров, так и прикладным значением смесей с кристаллическим ПЭО, широко используемым в качестве матриц для создания всевозможных тонкопленочных “интеллектуальных” материалов (твердотельных полимерных электролитов, сенсорных устройств и др.). Однако в этих работах уделялось недостаточное внимание оценке совместимости полимерных пар в смешанной аморфной фазе, исследованию фазового состояния систем в широкой области составов и температур. В литературе отсутствуют систематические данные по совместному влиянию релаксационного состояния и химической природы аморфных полимеров - модификаторов структуры кристаллического ПЭО на морфологические характеристики, фазовое состояние и термодинамику взаимодействия компонентов смесей. Настоящая работа посвящена исследованию морфологии, фазового состояния, термодинамике образования, сорбционно-диффузионных свойств смесей кристаллического ПЭО с аморфными полимерами, отличающимися закономерным изменением химического строения основной полимерной цепи и релаксационными свойствами.

### **Цели и задачи работы.**

Цель работы состояла в систематическом изучении структуры, фазового состояния, термодинамики взаимодействия компонентов и диффузионных свойств смесей кристаллического ПЭО с аморфными полимерными модификаторами его структуры, отличающимися химическим строением цепи и релаксационным состоянием. В качестве аморфных модификаторов структуры ПЭО служили:

- стеклообразные и эластичные полимеры - гомологи ряда полиакрилатов (ПМА, ПБА) и полиметакрилатов (ПММА, ПЭМА, ПБМА);
- стеклообразные поливинилпиридины с изомерией положения атома азота пиридинового кольца (П-2ВП, П-4ВП) как структурные аналоги ПС;
- эластичные полисилоксаны, содержащие гетероатомы - кремний и кислород в главной цепи и различные по химической природе замесители (ПДМС, ПФМС).

Конкретные задачи данной работы сводились к изучению:

- морфологии и степени кристалличности смесей ПЭО/аморфные модификаторы;
- фазового состояния смесей ПЭО/аморфные полимеры и построению полных фазовых диаграмм, охватывающих широкую область составов и температур (выше  $T_{пл}$  ПЭО в смеси).

- сорбционной способности смесей для оценки термодинамики смешения и параметров сродства компонентов в смешанной аморфной фазе;
- диффузионного поведения смесей для оценки структуры смешанной аморфной фазы.

#### **Научная новизна:**

✓ Получены диаграммы фазового состояния систем ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты, определяющие условия фазового равновесия в широком диапазоне температур (выше  $T_{пл}$ ).

✓ Показано изменение  $T_{пл}$  и степени кристалличности  $\alpha$  с изменением концентрации аморфного компонента и выявлены закономерности в изменении свойств в гомологическом ряду полиакрилатов и полиметакрилатов, в изомерных ПВП и полисилоксанах различного строения.

✓ Показана возможность учета вклада аморфной части структуры при рассмотрении экспериментальных данных термодинамического и структурного исследования смесей, содержащих кристаллический и аморфный компонент.

✓ Впервые проведены обработка сорбционно-диффузионных данных и расчет энергии Гиббса смешения ПЭО с аморфными полимерами с учетом вклада аморфной части структуры частично-кристаллической смеси в сорбционные характеристики систем.

✓ Проведен расчет коэффициентов диффузии паров низкомолекулярного растворителя (хлороформа) в матрицу смесей кристаллического ПЭО с аморфными модификаторами его структуры с использованием современных модельных представлений о диффузии в гетерогенных системах.

**Практическая значимость.** Результаты по исследованию фазового состояния и  $T_{пл}$  систем ПЭО/аморфные полимеры позволяют определить температурно-концентрационный диапазон существования гомогенных и гетерогенных смесей и количественно оценить предел совместимости компонентов. Получены количественные данные, характеризующие структуру систем ПЭО/аморфные полимерные модификаторы, которые могут быть использованы при разработке смесевых композиций целевого назначения.

#### **В диссертации защищаются:**

➤ Диаграммы фазового состояния смесей ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты.

➤ Экспериментальные данные по морфологии, степени кристалличности и  $T_{пл}$  смесей ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты.

➤ Экспериментальные данные по термодинамике взаимодействия и термодинамические параметры сродства компонентов смесей ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты.

➤ Экспериментальные данные по диффузии низкомолекулярного растворителя в матрицу смесей кристаллического и аморфного полимеров, позволившие оценить структуру смешанной аморфной фазы полимерной системы.

### ***Апробация работы.***

Результаты исследования доложены и обсуждены на двух Международных симпозиумах американского общества Material Research Society (MRS, Fall Meetings-96, 97), Бостон, США, 1996 и 1997; на международной научной конференции «Перспективы развития естественных наук на Западном Урале», Пермь, ПГУ, 1996; на Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, СГУ, 1997; на Второй уральской конференции «Наукоемкие полимеры и двойные технологии технической химии», Пермь, 1997; на Молодежной научной школе по органической химии в рамках специальной сессии ИНТАС, посв. 100-летию ак. И.Я.Постовского, Екатеринбург, 1998; на XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии комплексных соединений, Иваново, 1999; на I Всероссийской научной конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров» в рамках II Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии» – «Химия-99», посв. 80-летию образования Иваново-Вознесенского Института, Иваново, 1999; на конференции Macromolecules- 99 “Polymers in the new millenium”, 1999, Bath, Англия; на III Уральской школе-семинаре молодых ученых по физике конденсированного состояния, Екатеринбург, 1999; на Втором всероссийском Каргинском симпозиуме (с международным участием) “Химия и физика полимеров в начале XXI века”, Черноголовка, 2000.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 12 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы, включающего 221 наименований. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунков (2) и 20 таблиц(ы).

### ***СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ***

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы.

**Глава 1. Термодинамическая совместимость смесей кристаллического и аморфного полимеров** дан краткий анализ современных представлений о термодинамической совместимости смесей кристаллического и аморфного полимеров и способах ее оценки. Обобщены имеющиеся в литературе сведения о фазовом состоянии систем кристаллический

полимер/аморфный модификатор. Проведена аналогия оценки совместимости и фазового состояния систем полимер/полимер и кристаллический полимер/низкомолекулярная жидкость. Обзор завершается постановкой задач исследования:

**Глава 2. Объекты исследования.** Перечень объектов исследования и их характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Объекты исследования и их характеристики

| №                                    | Полимер              | Условное обозначение | Структурная формула звена   | $M_n$          | $T_c, ^\circ C$           |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|---|----------------|---------------------------|
| 1                                    | Полиэтилен-оксид     | ПЭО                  | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  | $1 \cdot 10^6$ | -67,<br>$T_{пл} \sim +65$ |
| Аморфные модификаторы структуры ПЭО: |                      |                      |   |                |                           |
| <i>Полиакрилаты</i>                  |                      |                      |   |                |                           |
| 2                                    | Полиметил акрилат    | ПМА                  | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$                             | $3 \cdot 10^4$ | +8                        |
| 3                                    | Полибутил акрилат    | ПБА                  | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$                    | $2 \cdot 10^5$ | -54                       |
| <i>Полиметакрилаты</i>               |                      |                      |   |                |                           |
| 4                                    | Полиметил метакрилат | ПММА                 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$          | $1 \cdot 10^6$ | +104                      |
| 5                                    | Полиэтил метакрилат  | ПЭМА                 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $1 \cdot 10^6$ | +66                       |

Продолжение табл.1

|                          |                                  |       |   |                |      |
|--------------------------|----------------------------------|-------|---|----------------|------|
| 6                        | Полибутил<br>метакрилат          | ПБМА  | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{C} \\  // \quad \backslash \\  \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9  \end{array}  $ | $9 \cdot 10^5$ | +20  |
| <b>Поливинилпиридины</b> |                                  |       |   |                |      |
| 7                        | Поли-2-<br>винил-<br>пиридин     | П-2ВП | $  \begin{array}{c}  -\text{CH}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{N} \quad \text{C}_5\text{H}_4  \end{array}  $  | $2 \cdot 10^5$ | +172 |
| 8                        | Поли-4-<br>винил-<br>пиридин     | П-4ВП | $  \begin{array}{c}  -\text{CH}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{C}_5\text{H}_4 \quad \text{N}  \end{array}  $  | $2 \cdot 10^5$ | +172 |
| 9                        | Полистирол                       | ПС    | $  \begin{array}{c}  -\text{CH}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $   | $2 \cdot 10^5$ | +100 |
| <b>Полисилоксаны</b>     |                                  |       |   |                |      |
| 10                       | Поли-<br>диметил-<br>силоксан    | ПДМС  | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{Si}-\text{O}- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $   | $1 \cdot 10^5$ | -120 |
| 11                       | Полиметил-<br>фенил-<br>силоксан | ПМФС  | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{Si}-\text{O}- \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $  | $6 \cdot 10^5$ | -85  |

Описаны методы очистки полимеров и использованных растворителей. Пленки смесей полимеров готовили из 1-3%-ных растворов полимеров в хлороформе (ХФ) методом полива на тефлоновую подложку. Испарение растворителя проводили при 25°C, затем в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянного веса. Полученные пленки хранили в эксикаторе над прокаленным  $\text{CaCl}_2$ . Толщину пленок измеряли с помощью оптиметра ИКВ-4 с точностью  $\pm 1 \cdot 10^{-7}$  м, диапазон толщин пленок составлял  $(5 \div 6) \cdot 10^{-5}$  м.

### Глава 3. Методы исследования.

Морфологию смесей в тонких пленках исследовали в широкой области температур и составов с помощью поляризационного микроскопа "ПОЛАМ-112" с температурной и фото-насадками.

Температуры фазовых переходов в смесях полимеров определяли методами дифференциального термического анализа (ДТА) и малоуглового анизотропного рассеяния света. Методом ДТА фиксировали  $T_{пл}$  смесей при нагреве и температуру кристаллизации ( $T_{кр}$ ) - при охлаждении. С помощью метода малоуглового анизотропного светорассеяния одновременно фиксировали изменение интенсивности рассеянного (вертикальной  $V_v$  и горизонтальной  $H_v$  составляющих) и прошедшего ( $I$ ) светового пучка с повышением температуры. За температуру плавления ( $T_{пл}$ ) смесей принимали температуру, соответствующую минимальному значению интенсивности рассеянного света при  $H_v$ -поляризации, обусловленной исчезновением анизотропии структуры образца в расплаве. Температуру, соответствующую экстремуму интенсивности светопропускания при  $V_v$ -поляризации, принимали за температуру аморфного фазового разделения системы. Относительная погрешность определения температур переходов составляла  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ .

Температуры стеклования ( $T_g$ ) образцов определяли методом термомеханического анализа (ТМА) на термоанализаторе "Mettler-4000" при деформирующей нагрузке 0,03Н.

Степень кристалличности образцов исследуемых систем оценивали методами рентгенографического фазового анализа (РФА) и обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Дифрактограммы пленок полимеров получали на приборе ДРФ-2.0 с излучением  $\text{CuK}\alpha$  длиной волны 1,542 Å в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до  $45^\circ$  при скорости сканирования 2 град/мин. Степень кристалличности рассчитывали как отношение площадей под "кристаллическими" пиками на кривой рассеяния к общей площади под кривой в области  $2\theta$ , равной  $15-35^\circ$ , за вычетом фонового рассеяния подложки и воздуха. Хроматографические исследования проводили на газовом хроматографе "Chrom-4" с детектором по теплопроводности, используя в качестве газа-носителя гелий. Анализировали диаграммы удерживания сорбата индивидуальными полимерами и их смесями, нанесенными на твердый носитель Chromaton n-AW-DMCS из раствора в хлороформе (ХФ).



Для определения энергии Гиббса смешения компонентов смесей применяли весовой вариант изотермической интервальной сорбции, позволяющий измерять количество паров растворителя, поглощенных индивидуальными полимерами или их смесями, и относительное давление пара растворителя над образующимся раствором.

Сорбционные опыты проводили при 25°C. Чувствительность кварцевых спиралей, служащих весами, составляла  $(3-5) \cdot 10^{-3}$  м/кг, что с учетом оптической фиксации удлинения спиралей с помощью катетометра В-630 позволяло определять увеличение массы навески образца при сорбции с точностью до  $1 \cdot 10^{-7}$  кг. Получали кинетические кривые сорбции и при установлении равновесия измеряли равновесное давление пара над образовавшимся раствором. Строили изотермы сорбции паров ХФ индивидуальными полимерами и их смесями; используя термодинамический цикл, рассчитывали энергию Гиббса смешения полимеров друг с другом ( $\Delta G_x$ ). По данным кинетических кривых сорбции рассчитывали коэффициенты диффузии ХФ в полимерную пленку.

ИК-спектры смесей ПЭО/ПВП получали на спектрометре "Specord IR-75". Образцы готовили в виде пленок, отлитых из растворов в ХФ путем испарения растворителя на окнах КВг. Погрешность измерений составляла  $\pm 1-2 \text{ см}^{-1}$ .

#### *Глава 4. Системы ПЭО/аморфные полимеры акрилового и метакрилового рядов.*

В главе представлены экспериментальные результаты по изучению структуры, фазового состояния, диффузионных свойств и термодинамики образования компонентов смесей ПЭО с полиакрилатами (ПМА, ПБА) и полиметакрилатами (ПММА, ПЭМА, ПБМА). Аморфные модификаторы различаются между собой релаксационным состоянием (полиакрилаты при 25°C находятся в высокоэластичном, а полиметакрилаты – в стеклообразном состоянии) и величиной алкильного радикала в эфирной группе звена макромолекулы аморфного компонента (см. табл.1).

Система ПЭО/ПММА широко изучалась многими авторами. Однако, не сложилось единого мнения о совместимости и фазовом состоянии системы. Согласно данным одних авторов система характеризуется НКТР и отрицательными параметрами взаимодействия компонентов, другие – приводят диаграммы аморфного фазового расслоения с ВКТР, третьи доказывают полную совместимость ПЭО с ПММА. Литературные данные по другим системам ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты практически отсутствуют.

*Структура и фазовое состояние систем.*

Микроскопические исследования в поляризованном свете показали, что пленки смесей ПЭО с высокоэластичными полиакрилатами (ПМА и ПБА) имеют анизотропную крупносферолитную структуру. Для системы ПЭО/ПМА характерна сплошная крупносферолитная структура даже при малом содержании кристаллического ПЭО в смеси ( $\omega_2=10\text{мас.}\%$ ), что наглядно представлено на рис.1,а.

Смешение ПЭО со стеклообразными полимерами ряда полиметакрилатов (ПММА, ПЭМА, ПБМА) приводит к образованию мелкокристаллической структуры без сферолитных центров. В области составов, обогащенных аморфным компонентом ( $\omega_2<30\text{мас.}\%$ ), системы ПЭО/ПБА, ПЭО/ПЭМА, ПЭО/ПБМА претерпевали макрорасплавление. При этом визуально различимы фазовые границы между компонентами структуры, что является следствием фазового разделения по типу жидкость-жидкость, происходящего при испарении растворителя из трехкомпонентной системы (см.рис.1, б).

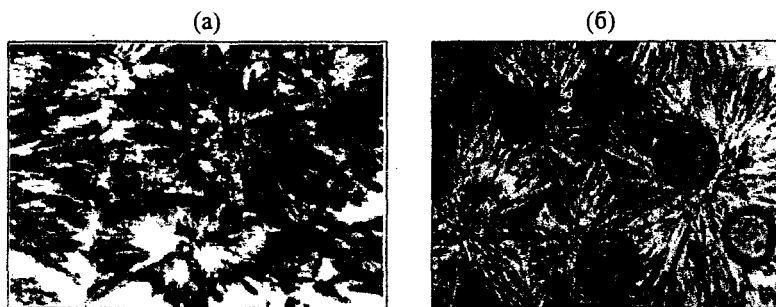


Рис.1 Микрофотография пленок смесей (а)- ПЭО/ПМА, (б)- ПЭО/ПБА состава 20/80мас.% при комнатной температуре.

На рис.2 представлены концентрационные зависимости степени кристалличности  $\alpha$  для изученных систем, полученные методами РФА и ОГХ. Данные двух методов удовлетворительно коррелируют друг с другом и показывают монотонное уменьшение  $\alpha$  с ростом концентрации аморфного компонента. Однако, экспериментальные значения  $\alpha$  систем выше, чем значения, рассчитанные из условий простого разбавления кристаллического полимера аморфным (по аддитивной схеме). Кристалличность ПЭО в смеси увеличивается за счет увеличения подвижности в аморфной фазе при введении в ПЭО высокоэластичных при комнатной температуре ПМА и ПБА, приводящих к дополнительной кристаллизации ПЭО.

Присутствие аморфных полиакрилатов и полиметакрилатов влияет на размер и форму кристаллитов ПЭО, в результате чего изменяется его  $T_{пл}$  в смесях.

На рис.3 приведены концентрационные зависимости температур плавления. Порядок расположения этих кривых согласуется с изменением строения звена аморфного компонента: наибольшее понижение  $T_{пл}$  в смеси с ПЭО вызывают в своем ряду метиловые эфиры полимерных кислот ПМА>ПБА и ПММА~ПЭМА>ПБМА.

Для всех систем ПЭО/аморфный полимер получены фазовые диаграммы в области температур, охватывающей твердые и расплавленные системы (25-150°C). На рис.4-5 приведены диаграммы фазового состояния систем ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты. В области малых концентраций кристаллического ПЭО ( $\omega_2 < 30 \text{ мас.}\%$ ) в смесях с ПБА, ПЭМА, ПБМА исходные образцы имели неоднородную макрорасслоившуюся структуру (рис.1, б).

Фазовая диаграмма для систем ПЭО/полиакрилаты (рис.4) сочетает в себе концентрационную зависимость  $T_{пл}$  и бинодаль с НКТР. Линии 2 и 2' на рис.4,а, определенные методами малоуглового светорассеяния, светопропускания и оптической микроскопии, являются пограничными кривыми, разделяющими области существования гомогенных и гетерогенных расплавов смесей. В отличие от системы ПЭО/ПБА, в которой бинодаль располагается несколько выше концентрационной зависимости  $T_{пл}$ , для системы ПЭО/ПМА бинодаль аморфного фазового разделения пересекает линию плавления. Такого типа диаграмма описана в литературе для системы поливинилиденфторид/ПЭМА, в которой, как и в случае ПЭО/ПМА,  $T_{пл}$  кристаллического компонента превышает значения  $T_c$  аморфного.

На рис.5 представлены фазовые диаграммы системы ПЭО/ПММА и их фрагменты для ПЭО/ПЭМА и ПЭО/ПБМА в широкой области температур. Фазовое состояние систем ПЭО/ПЭМА и ПЭО/ПБМА описывается кривой плавления и бинодалью с НКТР в расплаве, подобно рассмотренной выше системе ПЭО/ПБА. Однако две первые системы имеют более широкую зону совместимости в расплаве; последняя несколько шире для системы ПЭО/ПЭМА, чем для ПЭО/ПБМА. Последнее связано с большей эффективной полярностью ПЭМА по сравнению с ПБМА, что облегчает его совместимость с полярным ПЭО в расплаве. Наличие НКТР в расплавах смесей ПЭО с аморфными ПМА, ПБА, ПЭМА и ПБМА,  $T_c$  которых ниже или близки к  $T_{пл}$  смеси, обусловлено различием в коэффициентах объемного расширения компонентов (при  $T > T_{пл}$  ПЭО), что характерно для многих смесей полимер/полимер.

Фазовое состояние системы ПЭО/ПММА в расплаве отлично от рассмотренных выше смесей ПЭО с его гомологами и описывается сочетанием концентрационной зависимостью  $T_{пл}$  и бинодалью с ВКТР, что

согласуется с данными ряда авторов. Выше линии плавления в области составов, обогащенных ПЭО, лежит зона прозрачных расплавов. Системы с малым содержанием кристаллического компонента ( $\omega_2 < 15 \text{ мас. \%}$ ) гомогенны во всем диапазоне температур и образуют при формировании из раствора прозрачные стекла, а при нагревании - гомогенные расплавы. Кривая 3 на рис.5,а представляет собой полученную методом ТМА концентрационную зависимость  $T_c$  для системы ПЭО/ПММА. Аморфное фазовое разделение с ВКТР высокоэластических смесей ПММА с ПЭО обнаружено выше кривой  $T_c - \omega_2$  для составов, находящихся при этих условиях в расплавленном состоянии.

Полученные данные по фазовому состоянию систем ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты показывают наличие кристаллического и аморфного фазового разделения, описываемые концентрационной зависимостью  $T_{пл}$  и бинадалью с НКТР или ВКТР. Фазовое состояние при этом определяется природой компонентов и в значительной степени зависит от взаимного расположения на температурной шкале  $T_c$  аморфного и  $T_{пл}$  кристаллического компонента, которые определяют начало молекулярной подвижности в аморфной и кристаллической части структур смешиваемых компонентов, необходимой для установления фазового равновесия или достижения разделения системы на фазы.

#### *Термодинамика взаимодействия ПЭО с полиакрилатами и полиметакрилатами в смешанной аморфной фазе.*

Процесс смешения в системах с кристаллическим полимером и аморфными модификаторами происходит только в аморфной фазе, образованной аморфными составляющими структуры обоих компонентов, и практически не затрагивает кристаллиты. Роль смешанной аморфной фазы при оценке термодинамики взаимодействия компонентов частично-кристаллической системы подробно проанализирована на примере смесей ПЭО с аморфными полимерами акрилового и метакрилового рядов. Термодинамические характеристики смесей полимеров были получены при исследовании изотермической сорбции паров ХФ на образцах пленок ПЭО, аморфных компонентов и их смесей, содержащих 0,07 молей звеньев полиакрилата на звено ПЭО.

Сорбционные кривые для аморфных модификаторов имели вид, типичный для аморфных полимеров, неограниченно набухающих в растворителе. Для кристаллического ПЭО и его смесей сорбционные кривые состояли из двух ярко выраженных участков (см. рис.6, кривая 1). Аномальный характер изотермы сорбции ПЭО с участком, соответствующим "изотермическому плавлению" кристаллитов, очевидно, является характерным признаком кристаллических полимеров.

Поскольку согласно современным представлениям поглощение сорбата полимерными смесями в области малых относительных давлений его паров (до начала "изотермического плавления") происходит только за счет аморфных областей структуры полимеров, сорбционные данные для смесей с кристаллическим ПЭО, были представлены с учетом степени кристалличности систем. Значения количества сорбата, поглощенного единицей массы образца ( $x/m$ ) были пересчитаны с учетом массы аморфной части смеси ( $m_a$ ) в соответствии с формулой:  $x/m_a = x/m \cdot (1-\alpha)^{-1}$ . После достижения "изотермического плавления" масса поглощающей аморфной фазы становится равной  $m$ . Рис.6 иллюстрирует изотермы сорбции паров сорбата частично-кристаллическим полимером (или его смесью с аморфным компонентом) экспериментально полученную и построенную с учетом доли аморфной части структуры на примере исследованного образца ПЭО.

Анализ сорбционных данных показал, что смеси имеют более низкую сорбционную способность по сравнению с индивидуальным ПЭО. При этом смеси ПЭО с ПММА поглощают ХФ в меньшей степени, чем смеси с ПМА, а смеси с метильными производными полиакрилатов (ПМА и ПММА) – проявляют более низкую сорбционную способность, чем бутильные производные (ПБА и ПБМА), сорбционная способность которых практически неразличима. Различие в сорбционном поведении смесей связано с разной плотностью упаковки аморфных областей этих полимеров, а порядок расположения изотерм отражает сложный механизм сорбции, который зависит от химического строения молекул полимерного сорбента и гибкости его цепей, определяющих характер взаимодействия с парами сорбата.

На основании полученных сорбционных данных, используя метод, предложенный *A.A.Tager* с соотр., проведен расчет удельной энергии Гиббса смешения индивидуальных полимеров и их смесей с ХФ ( $\Delta g^m$ ). Показано, что ПЭО и полиакрилаты обладают хорошим термодинамическим сродством к ХФ (в минимуме кривых  $\Delta g^m \approx$  от -7 до -15 кДж/кг раствора). Последнее связано с сильным межмолекулярным взаимодействием атома кислорода простого эфира в ПЭО и полярных карбонильных групп звеньев полиакрилатов с ХФ с образованием между ними водородных связей.

На основании данных  $\Delta g^m$  по термодинамическому циклу рассчитаны значения средней энергии Гиббса смешения полимеров друг с другом  $\Delta g_{x,x}$ , а также энергии Гиббса смешения компонентов в смешанной аморфной фазе  $\Delta g_{x,a}$  (табл. 2). Видно, что  $\Delta g_{x,x}$  имеют положительные значения, что свидетельствует о несовместимости компонентов систем. Однако, значения средней энергии Гиббса смешения, рассчитанные на аморфную часть структуры смеси  $\Delta g_{x,a}$  – отрицательны, что согласуется с литературными данными о совместимости компонентов в аморфной фазе смеси при 25°C.

Таблица 2.

Энергия Гиббса смешения ПЭО с полиакрилатами для смесей, содержащих 0,07 молей звеньев полиакрилата на звено ПЭО при 25°C

| Система  | $\Delta g_x$ ,<br>кДж/кг | $\Delta g_{x,a}$<br>кДж/кг |
|----------|--------------------------|----------------------------|
| ПЭО/ПМА  | 0,2                      | -4,8                       |
| ПЭО/ПБА  | 1,1                      | -2,3                       |
| ПЭО/ПММА | 2,7                      | -3,1                       |
| ПЭО/ПБМА | 1,1                      | -2,7                       |

Полученные данные позволяют расположить полиакриловые модификаторы структуры ПЭО в ряд по величине их термодинамического сродства к кристаллическому компоненту: ПМА > ПММА > ПБМА  $\approx$  ПБА.

Наибольшее сродство ПЭО наблюдается к ПМА, карбонильная группа которой наиболее доступна дипольному контакту с кислородным атомом звена ПЭО. Экранирующее действие  $\alpha$ -метильной группы и алкильного радикала в COOR-группах снижает этот эффект: взаимодействие наименьшее в случае бутильных производных обоих исследованных рядов полиакрилатов (ПБА и ПБМА).

#### *Сорбционно-диффузионные свойства смесей.*

Частично-кристаллическую смесь компонентов рассматривали как двухфазную систему с непроницаемыми для сорбата кристаллитами. Представляло интерес вычислить из сорбционно-диффузионных данных структурно-чувствительный параметр  $D_a$  - коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества в аморфную часть структуры полимерной смеси.

На рис. 7 представлены кинетические кривые сорбции паров ХФ (при активности паров сорбата  $p/p_s=0,00-0,10$ ) пленками ПЭО и его смесями с ПМА, ПБА, ПММА и ПБМА состава 0,07 молей звеньев полиакрилата на звено ПЭО, приведенные к единичной толщине образца. Расчет интегральных значений эффективного коэффициента диффузии  $D$  паров ХФ в полимерные системы проводили на основании закона Фика по уравнению:

$$D = \frac{\pi^{1/2} [d(M_t / M_\infty) / d(t^{1/2})]^2}{16} \quad (1),$$

где  $M_t$  - масса сорбата, поглощенного образцом за время  $t$ ,  $M_\infty$  - равновесное количество адсорбированного вещества,  $l$  - толщина образца,

допуская на основании вида полученных кинетических кривых, что диффузия на начальных этапах сорбции идет по фиковскому закону. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3

## Коэффициенты диффузии

| Системы  | $-\lg D$ ,<br>расчет по ур.(1) | $-\lg D_a$ ,<br>расчет по ур.(2) |
|----------|--------------------------------|----------------------------------|
| ПЭО      | 11,7                           | 10,1                             |
| ПЭО/ПМА  | 12,2                           | 10,8                             |
| ПЭО/ПБА  | 12,1                           | 11,1                             |
| ПЭО/ПММА | 12,5                           | 11,6                             |
| ПЭО/ПБМА | 12,2                           | 11,2                             |

Видно, что  $D$  в смесевых системах существенно ниже, чем в ПЭО, что может быть связано с большей кристалличностью смесей по сравнению с индивидуальным ПЭО. Коэффициенты диффузии  $D$  составляют  $\sim 10^{-11}$ - $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с и уменьшаются в ряду:

ПЭО/ПБА > ПЭО/ПМА > ПЭО/ПБМА > ПЭО/ПММА, что согласуется с уменьшением кинетической гибкости индивидуальных аморфных полимеров в исследуемом ряду (см.табл.1).

Поскольку  $D$  - эффективный коэффициент диффузии сорбата в частично-кристаллической смеси и включает в себя не участвующие в процессе диффузии кристаллические области структуры, то для исключения их из интегрального значения  $D$  предложены способы расчета коэффициента диффузии сорбата в аморфную часть структуры полимерной смеси  $D_a$ . Для расчетов использовали полуэмпирическое соотношение, связывающее интегральное значение эффективного коэффициента диффузии  $D$  со степенью кристалличности системы  $\alpha$ :

$$D = D_a(1-\alpha)^k, \quad (2)$$

где  $k$ - эмпирическая константа. Исходя из предположения о том, что извилистость транспортного канала увеличивается с ростом  $\alpha$  в соответствии с (2), все структурные изменения, происходящие внутри канала, должны находить свое отражение в  $D_a$ .

При использовании модели диффузии в частично-кристаллической смеси как массопереноса по дефектной сети каналов, кинетические закономерности могут изменяться во времени ( $t$ ) и в этом случае коэффициент диффузии описывается функцией вида:

$$D = D_0 t^{-n}, \quad (3)$$

где  $D_0$  - коэффициент пропорциональности,  $n = 3 - d_f$ ,  $d_f$  - параметр, зависящий от геометрии диффузионного пути, который можно рассчитать, используя выражения (1) и (3).

Показано, что для всех изученных систем ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты параметр  $d_f$  близок к значению 2, что характерно для диффузии в плоскую неоднородную по структуре матрицу. Расчет структурно-чувствительного коэффициента  $D_n$  проведен с использованием соотношения (2)

допуская, что структурный параметр  $k$  тождественен рассчитанному параметру  $d_f$ . Результаты представлены в таблице 3. Видно, что значения  $D_a$  на порядок отличаются от  $D$ . Наблюдаемое уменьшение коэффициентов диффузии при введении полимерного аморфного модификатора в структуру ПЭО можно связать с усложнением структуры межкристаллитного пространства и удлинением диффузионного пути.

#### **Глава 5. ПЭО/изомерные поливинилпиридины и ПЭО/полистирол.**

##### **Структура и фазовое состояние систем.**

На рис.8 (а,б) показаны микрофотографии смесей ПЭО/П-2ВП и ПЭО/П-4ВП. Видно, что небольшое разбавление ПЭО аморфными ПВП оказывает существенное влияние на структуру ПЭО. При этом, системы ПЭО/П-2ВП в области составов обогащенных ПЭО имеют дефектную сферолитную структуру, а в смесях ПЭО/П-4ВП наблюдается полное ее разрушение. Данные

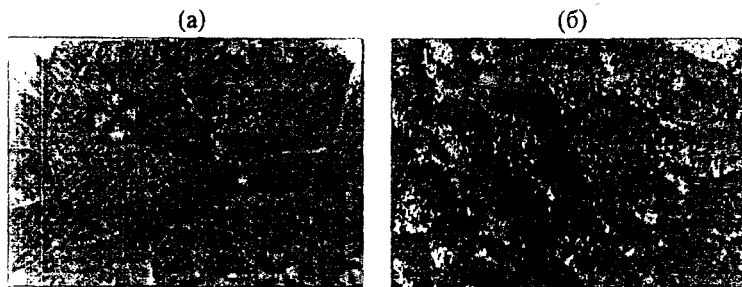


Рис.8 Микрофотографии пленок смесей ПЭО/П-2ВП (а), ПЭО/П-4ВП (б) состава 90/10мас.% при комнатной температуре.

РФА, полученные для этих систем, показали, что степень кристалличности в смесях с ПВП ниже аддитивного значения, в отличие от смесей ПЭО с ПС (см.рис.9).

На рис.10 приведена концентрационная зависимость  $T_{пл}$  в диапазоне составов  $\omega_2 > 50\text{мас.}\%\text{ПЭО}$ . Видно, что введение в ПЭО небольших количеств аморфных поливинилпиридинов приводит к закономерному понижению  $T_{пл}$ . П-4ВП снижает  $T_{пл}$  системы в большей степени по сравнению с П-2ВП.

Изучение фазового поведения систем ПЭО/ПВП и ПЭО/ПС выше  $T_{пл}$  (до  $150^\circ\text{C}$ ) показало, что вслед за плавлением кристаллической фазы в расплаве имеет место фазовое разделение, проходящее по аморфному типу. Последнее свидетельствует о несовместимости компонентов метастабильных смесей в расплаве.



### Термодинамика смешения ПЭО с изомерными ПВП.

Экспериментально полученные изотермы сорбции паров ХФ образцами смесей ПЭО/П-2ВП и ПЭО/П-4ВП составов 90/10, 75/25, 60/40 мас.% были подвергнуты пересчету с учетом "доли аморфности" в системе, используя данные по степени кристалличности смесей. Расчет был проведен по той же схеме, как показано в гл.4. Результаты расчета приведены в таблице 4.

Таблица 4

### Энергия Гиббса смешения ПЭО с поливинилпиридинами в аморфной фазе при 25°C

| Система   | Составы,<br>мас. % | $\Delta g_{x,a}$<br>кДж/кг |
|-----------|--------------------|----------------------------|
| ПЭО/П-2ВП | 90/10              | -4,6                       |
|           | 75/25              | -6,6                       |
|           | 60/40              | -3,3                       |
| ПЭО/П-4ВП | 90/10              | -9,7                       |
|           | 75/25              | +3,6                       |

Показано, что совместимость кристаллического ПЭО с аморфными стеклообразными ПВП возможна лишь в ограниченной области составов. Геометрический фактор, определяемый изомерией положения атома азота в пиридиновом цикле ПВП, оказывает свое влияние, и ПЭО более склонен совмещаться с П-2ВП, чем с П-4ВП.

### Сорбционно-диффузионная характеристика смесей ПЭО/ПВП.

Согласно предложенной в гл.4 методике анализа кинетики сорбции в смесях частично-кристаллических и аморфных полимеров, проведены необходимые построения и рассчитаны структурно-чувствительные параметры  $D$  и  $D_a$  для систем ПЭО/П-2ВП и ПЭО/П-4ВП для составов 90/10 и 75/25 мас.%. Показано, что введение стеклообразного ПВП в ПЭО приводит к уменьшению коэффициента диффузии сорбата в матрицу смесей.

Таблица 5

### Коэффициенты диффузии

| Системы   | Составы, мас. % | $-\lg D$ ,<br>расчет по ур.(1) | $-\lg D_a$ ,<br>расчет по ур.(2) |
|-----------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|
| ПЭО       | 100             | 11,7                           | 10,1                             |
| П-2ВП     | 100             | 14,0                           | -                                |
| ПЭО/П-2ВП | 90/10           | 12,0                           | 11,4                             |
|           | 75/25           | 12,4                           | 11,5                             |
| П-4ВП     | 100             | 14,6                           | -                                |
| ПЭО/П-4ВП | 90/10           | 12,0                           | 11,6                             |
|           | 75/25           | 11,8                           | 10,9                             |

## Глава 6. ПЭО/полисилоксаны различного химического строения

### Структура и фазовое состояние систем ПЭО/полисилоксаны.

Изучены структура, а также фазовое состояние систем ПЭО/полисилоксаны, в основной цепи которых силоксановая связь  $-Si-O-Si-$  является аналогом простой эфирной связи в молекулах ПЭО. Получены зависимости  $\alpha$  и  $T_{пл}$  от состава смесей. Показано, что с увеличением доли аморфного компонента значения  $\alpha$  уменьшаются и концентрационная зависимость  $\alpha$  располагается ниже рассчитанной по аддитивной схеме; степени кристалличности смесей ПЭО с ПДМС и ПМФС достаточно близки. Незначительная депрессия  $T_{пл}$  свидетельствует о плохом родстве компонентов друг к другу в расплаве.

### Термодинамика смешения ПЭО с полисилоксанами.

Энергии Гиббса смешения компонентов  $\Delta g_{х,а}$  были рассчитаны по изотермам сорбции паров ХФ. Результаты расчета приведены в таблице 6. Показано, что в исследованном диапазоне составов значения энергии Гиббса смешения полисилоксанов с аморфной частью структуры ПЭО  $\Delta g_{х,а}$  отрицательны, и концентрационные зависимости  $\Delta g_{х,а}$  имеют вид кривых с экстремумом, приходящимся на область высоких концентраций ПЭО. Более отрицательные значения  $\Delta g_{х,а}$  наблюдаются при смешении ПЭО с ПМФС, что свидетельствует о лучшем родстве между компонентами смеси.

Таблица 6

### Энергия Гиббса смешения ПЭО с полисилоксанами в аморфной фазе при 25°C

| Система  | Составы,<br>мас. % | $\Delta g_{х,а}$<br>кДж/кг |
|----------|--------------------|----------------------------|
| ПЭО/ПДМС | 92/8               | -7,7                       |
|          | 84/16              | -7,9                       |
|          | 75/25              | -5,9                       |
|          | 69/31              | -1,8                       |
| ПЭО/ПМФС | 92/8               | -7,6                       |
|          | 84/16              | -9,9                       |
|          | 75/25              | -7,9                       |
|          | 69/31              | -4,1                       |

### *Сорбционно-диффузионные свойства смесей.*

По аналогии с выше рассмотренными системами рассчитаны структурно-чувствительные параметры ( $D$ ,  $D_a$ ), характеризующие диффузионную способность смесей ПЭО/полисилоксаны. Результаты расчета приведены в таблице 7. Видно, что пересчет с учетом степени кристалличности приводит к увеличению порядка величины коэффициента диффузии.

Таблица 7

| Коэффициенты диффузии |                 |                                |                                  |
|-----------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Системы               | Составы, мас. % | $-\lg D$ ,<br>расчет по ур.(1) | $-\lg D_a$ ,<br>расчет по ур.(2) |
| ПЭО                   | 100             | 11,7                           | 10,1                             |
| ПЭО/ПДМС              | 84/16           | 11,5                           | 10,8                             |
|                       | 68/32           | 11,0                           | 10,7                             |
| ПЭО/ПМФС              | 84/16           | 11,3                           | 10,7                             |
|                       | 68/32           | 11,4                           | 11,0                             |

Смеси ПЭО/полисилоксаны имеют более низкое значение  $D_a$  по сравнению с индивидуальным ПЭО, что свидетельствует об усложнении диффузионного пути в частично-кристаллической матрице. Полученные данные согласуются с системами рассмотренными выше.

### **ВЫВОДЫ**

1. Методами поляризационной микроскопии, ДТА и измерения температурной зависимости светопропускания и малоуглового светорассеяния проведены исследования структуры и фазового состояния девяти систем ПЭО/аморфный полимерный модификатор (ряда полиакрилатов, полиметакрилатов, поливинилпиридинов и полисилоксанов различного химического строения). В широкой области составов и температур получены фазовые диаграммы систем. Методом статической интервальной сорбции получены концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения компонентов частично-кристаллических смесей. На основании данных по кинетике сорбции рассчитаны коэффициенты диффузии растворителя в матрицу смесей ПЭО/аморфные полимеры.
2. Показано, что выше температур плавления в системах ПЭО/полиакрилаты и ПЭО/полиметакрилаты имеет место аморфное фазовое разделение, описываемое бинадалью с НКТР для систем ПЭО/ПМА, ПЭО/ПБА, ПЭО/ПЭМА, ПЭО/ПБМА и бинадалью с ВКТР для системы ПЭО/ПММА. Поливинилпиридины и полисилоксаны в смеси с ПЭО при таких условиях образуют гетерогенные расплавы. Диаграммы состояния могут быть использованы при разработке полимерных пленочных композиций на основе исследованных систем.

3. Предложен способ учета вклада аморфной части структуры частично-кристаллической полимерной смеси при расчетах термодинамических параметров совместимости компонентов и коэффициентов диффузии паров низкомолекулярного растворителя в полимерную матрицу. Показано, что учет степени кристалличности смесей приводит к изменению знака энергии Гиббса смешения на отрицательный и увеличению порядка величин коэффициентов диффузии.
4. Определены параметры термодинамической совместимости компонентов в системах кристаллический ПЭО/аморфный полимерный модификатор при 25°C и выше  $T_{пл}$  системы. Показано, что термодинамическое сродство компонентов систем уменьшается в ряду: ПЭО/ПМА > ПЭО/ПММА > ПЭО/ПБМА  $\approx$  ПЭО/ПБА. Смесей ПЭО с изомерными поливинилпиридинами и полисилоксанами (ПДМС, ПМФС) образуют метастабильные системы.
5. Показано, что введение аморфного компонента приводит к понижению коэффициента диффузии паров низкомолекулярной жидкости в аморфную часть структуры смесей ПЭО/аморфный полимер по сравнению с индивидуальным ПЭО.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:**

1. Хасанова А.Х., Тюкова И.С., Суворова А.И., Бурдин А.Б., Москвина А.В. Кристаллизация полиэтиленоксида в смесях с аморфными полимерными модификаторами // Перспективы развития естественных наук на Западном Урале: Труды международной научной конференции. Пермь: Изд. Пермского университета, 1996. Т.1. С.89-91.
2. Suvorova A.I., Burdin A.B., Hassanova A.H., I.S.Tjukova Phase equilibrium in the mixtures of the crystall PEO with amorphous polyacrilates //MRS -1996 Fall Meeting: Abstracts, USA, Boston, December 2-6, 1996. P.180.
3. Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х., Бурдин А.Б. Фазовое равновесие в тонких пленках смесей кристаллического и аморфных полимеров// Стабильное состояние и фазовые переходы. Выпуск 1. Екатеринбург: Наука, Уральское отделение, Институт теплофизики. 1997. С.167-177.
4. Хасанова А.Х., Суворова А.И., Тюкова И.С., Бурдин А.Б. Фазовое равновесие и структура тонких пленок смесей ПЭО-полиакрилаты // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. Всероссийской конференции молодых ученых. Саратов: СГУ, 25-26июня 1997г.С.409.
5. Хасанова А.Х., Суворова А.И., Тюкова И.С., Бурдин А.Б. Полиакрилаты в смешевых композициях с полиэтиленоксидом как матрицы специального назначения // Научеомкие полимеры и двойные технологии технической химии: Тез. докл. 2 Уральской конференции. Пермь, 21-23 октября 1997г. С.74.
6. Hassanova A.H., Suvorova A.I, Tykova I.S., Burdin A.B. Chemical structure of amorphous modifiers and phase transition in the thin films of poly(ethylene

oxide// MRS -1997 Fall Meeting: Abstracts. USA, Boston, Massachusetts, December 1-5, 1997. P.337.

7. Хасанова А.Х., Суворова А.И., Тюкова И.С., Кижняев В.Н. Термодинамика смешения компонентов и фазовое равновесие в смесях кристаллического полиэтиленоксида с изомерными поливинилпиридинами // Молодежная научная школа по органической химии, посв.100-летию ак. И.Я.Постовского в рамках специальной сессии ИНТАС: Тез. станд. и пленарных докладов. Екатеринбург, 1998. С.47.

8. Хасанова А.Х., Тюкова И.С., Суворова А.И. Температуры плавления систем полиэтиленоксид- $\text{LiClO}_4$ -поливинилпиридины// Тез.докл. XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 21-25 июня 1999г. С.351.

9. Suvorova A.I., Hassanova A. H., Tykova I.S. Phase equilibrium in blends of crystalline poly(ethylene oxide)/ amorphous poly(methyl acrylate) and poly(methyl methacrylate) //Conference Macromolecules- 99 "Polymers in the new millenium": Abstracts., Bath, U.K., 5-9 September 1999. P. L91

10. Тюкова И.С., Суворова А.И., Хасанова А.Х. Фазовое поведение смесей ПЭО/полисилоксаны // I Всероссийская научная конференция "Физико-химия процессов переработки полимеров" в рамках II Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы химии и химической технологии" – "Химия-99" к 80-летию образования Иваново-Вознесенского Института посв.: Тез. докл., Иваново, 13-15 октября 1999г.С.52.

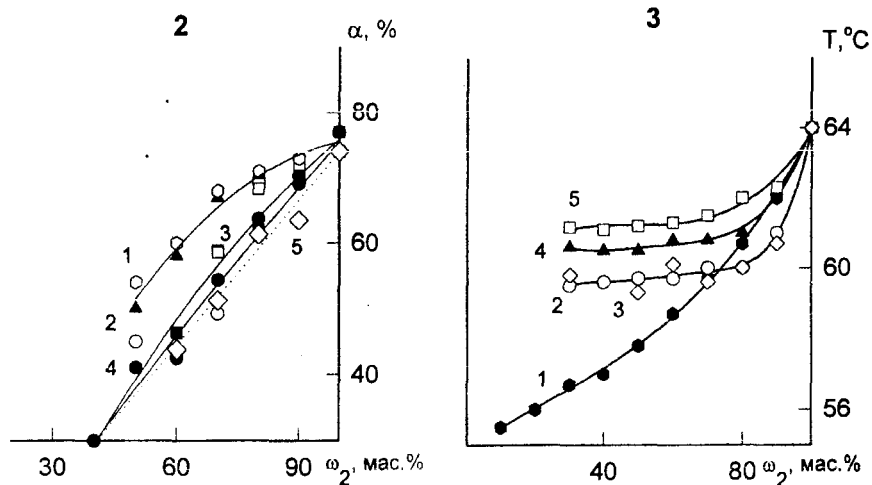
11. Хасанова А.Х., Тюкова И.С., Суворова А.И., Рогожина С.В. Сорбционно-диффузионные свойства смесей полиэтиленоксида с аморфными полиакрилатами //I Всероссийская научная конференция "Физико-химия процессов переработки полимеров" в рамках II Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы химии и химической технологии" – "Химия-99" к 80-летию образования Иваново-Вознесенского Института посв.: Тез. докл., Иваново, 13-15 октября 1999г. С.84.

12.Суворова А.И., Тюкова И. С., Хасанова А.Х., Надольский А.Л. Структура и фазовое равновесие в смесях полиэтиленоксида с аморфными полимерами // Высокомолек. соед. А. 2000. Т.42. №1. С.35-42.

13. Хасанова А.Х., Суворова А.И., Тюкова И.С., Надольский А.Л.// <http://www.usu.ru/frames/win/usu/events/1999/school-seminar/tesis/Hassanova.html>

14. Хасанова А.Х., Суворова А.И., Тюкова И.С. Диффузионные свойства смесей кристаллического полиэтиленоксида с аморфными модификаторами его структуры// Второй всероссийский Каргинский симпозиум (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века": Тез. докл. Часть 2. Черноголовка, 29-31 мая 2000г. С4-66.

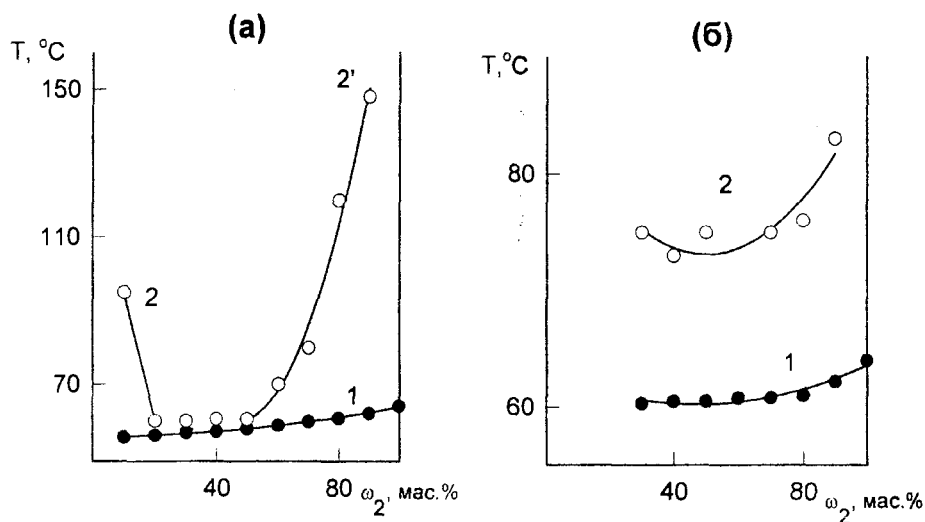
15. A.I.Suvorova, A. H. Hassanova, I.S.Tykova Phase equilibrium in blends of crystalline poly(ethylene oxide)/ amorphous poly(methyl acrylate) and poly(methyl methacrylate) // Polymer International. 2000. V.49. №1-3. (in press).



**Рис.2** Концентрационная зависимость степени кристалличности  $\alpha$  систем:

ПЭО/ПМА (1), ПЭО/ПММА (2), ПЭО/ПЭМА (3), ПЭО/ПБА (4), ПЭО/ПЭМА (5) по данным ОГХ (темные точки) и РФА (светлые), расчет  $\alpha$  по аддитивной схеме (пунктир).

**Рис.3** Концентрационная зависимость  $T_{пл}$  смесей: ПЭО/ПМА (1), ПЭО/ПММА (2), ПЭО/ПЭМА (3), ПЭО/ПБА (4), ПЭО/ПБМА (5).



**Рис.4** Фазовые диаграммы систем ПЭО/ПМА (а) и ПЭО/ПБА (б):

1 - концентрационные зависимости  $T_{пл}$ , 2 и 2' - кривые точек помутнения.

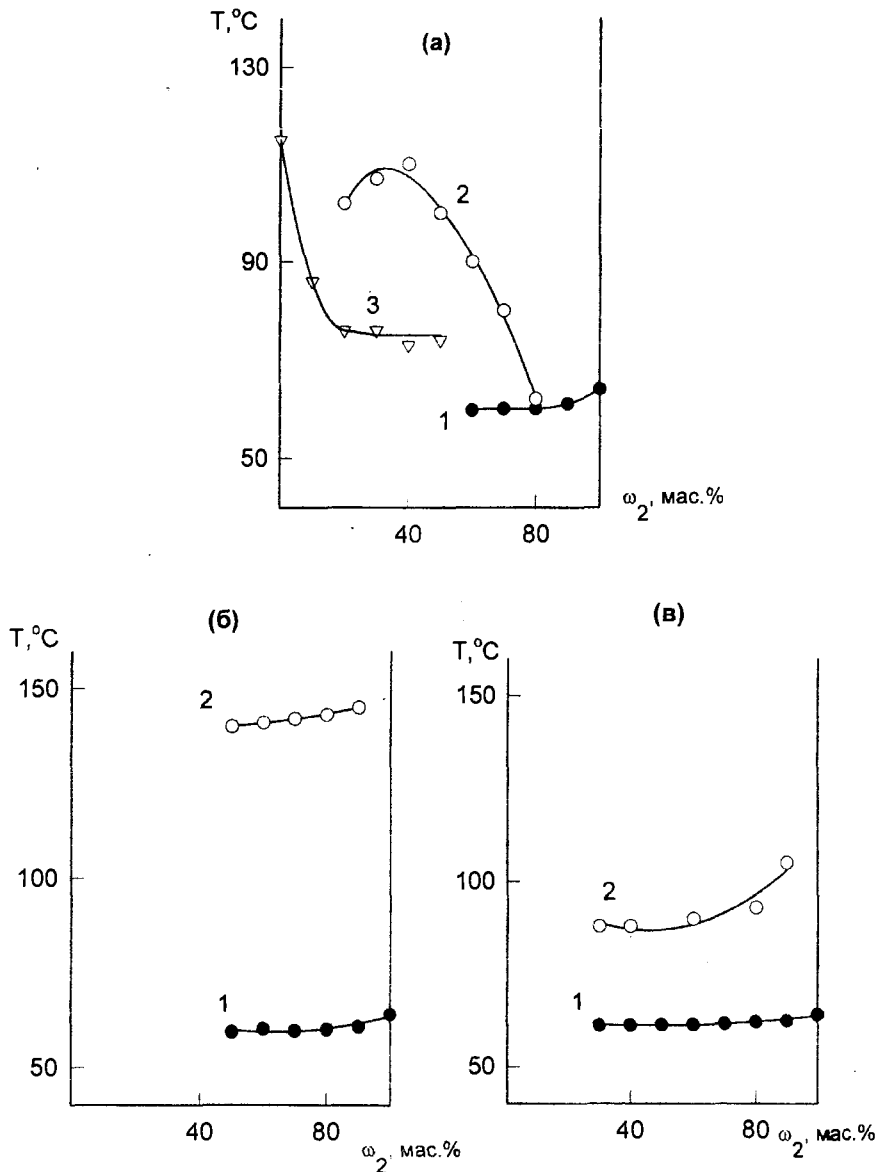
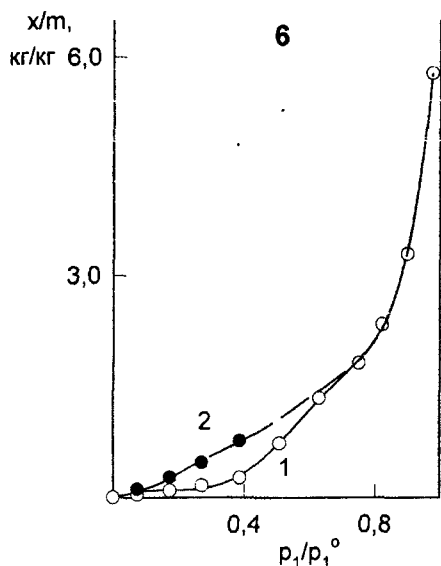
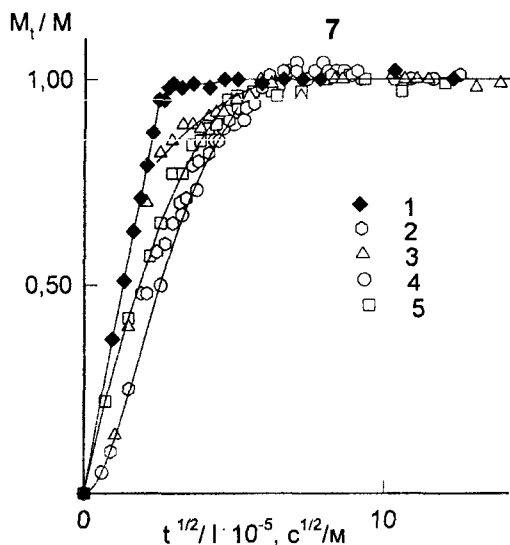


Рис.5 Фазовые диаграммы систем ПЭО/ПММА (а), ПЭО/ПЭМА (б), ПЭО/ПБМА (в): 1 - концентрационная зависимость  $T_{\text{пл}}$ , 2- точки помутнения, 3- концентрационная зависимость  $T_c$ .

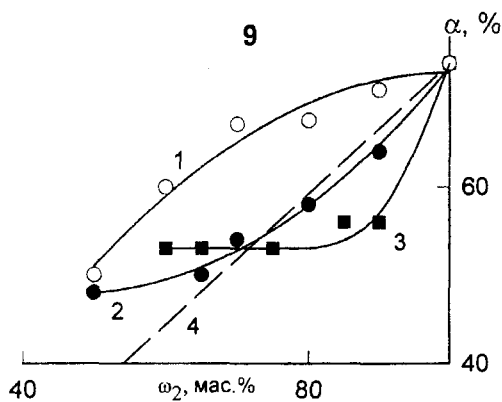


**Рис.6** Изотермы сорбции паров сорбата частично-кристаллическим ПЭО:  
1 - экспериментально полученная изотерма, 2 - результат пересчета с учетом степени кристалличности.



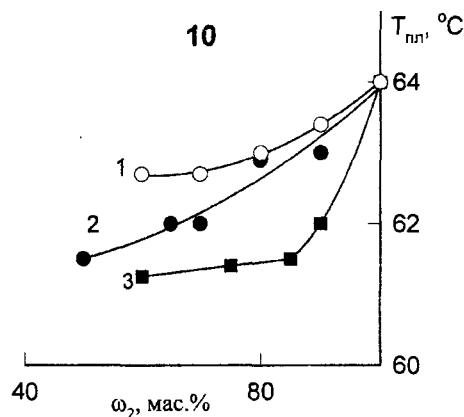
**Рис.7** Приведенные кинетические кривые сорбции паров ХФ пленками:

1 - ПЭО, 2 - ПЭО/ПМА, 3 - ПЭО/ПБА, 4 - ПЭО/ПММА, 5 - ПЭО/ПБМА (при  $p_1/p_1^0 = 0-0.10$ ).



**Рис.9** Концентрационная зависимость степени кристалличности систем:

1 - ПЭО/ПС, 2 - ПЭО/П-2ВП, 3 - ПЭО/П-4ВП, 4 - расчет по аддитивной схеме.



**Рис.10** Концентрационная зависимость  $T_{пл}$  систем: ПЭО/ПС (1), ПЭО/П-2ВП (2), ПЭО/П-4ВП (3).



---

Подписано в печать. Формат 60х84 1/16.  
Бумага типографская. Усл.печ.л. 1.  
Тираж 100 экз. Заказ №11.07. Печать офсетная.  
Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51. Типолаборатория УрГУ.

---